

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭59-133211

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 20/30  
C 08 G 18/67  
G 02 B 1/04

識別記号 庁内整理番号  
7308-4 J  
7019-4 J  
8106-2 H

⑭ 公開 昭和59年(1984) 7 月31日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 高屈折率プラスチックレンズ用樹脂

⑯ 特 願 昭58-7425  
⑰ 出 願 昭58(1983) 1 月21日  
⑱ 発 明 者 坂本定之  
大津市園山1丁目1番1号東レ  
株式会社滋賀事業場内  
⑲ 発 明 者 福田忠則

大津市園山1丁目1番1号東レ  
株式会社滋賀事業場内  
⑳ 発 明 者 福田博之  
大津市園山1丁目1番1号東レ  
株式会社滋賀事業場内  
㉑ 出 願 人 東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目  
2 番地

明 細 書

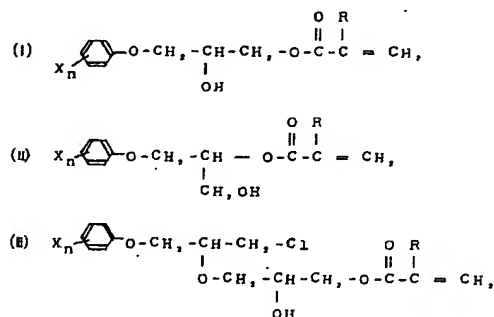
1. 発明の名称

高屈折率プラスチックレンズ用樹脂

2. 特許請求の範囲

次の A 成分、B 成分および C 成分からなる組成物を反応させて得られる重合体からなることを特徴とする高屈折率プラスチックレンズ用樹脂。

A. 一般式



(式中、X は臭素またはヨウ素を表わし、R はメチル基または水素を表わす。n = 1 ~ 5 の

整数)

から選ばれた 1 種または 2 種以上の水酸基含有ビニル単量体 20 ~ 95 重量%

B. 2 官能以上のイソシアネート化合物 5 ~ 50 重量%

C. ビニル単量体 0 ~ 70 重量%

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

本発明は高屈折率、透明性、耐衝撃性などのすぐれた眼鏡プラスチックレンズ用樹脂に関するものである。

プラスチックレンズはガラスレンズに比べて、その軽量性、良好な加工性、耐衝撃性などの特徴によつて、眼鏡用レンズに用いた場合に安全性が高いという利点がある。今日実用に供せられているプラスチックレンズ用樹脂には、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ジエチレングリコールビスアクリルカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂等がある。このうち視力矯正用眼鏡用プラスチックレンズとして広く使われている

特開昭59-133211(2)

のはポリメタクリル酸メチル樹脂とジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂である。ポリメタクリル酸メチル樹脂は透明性、美麗な外觀が特にすぐれ、また耐候性、耐衝撃性などにおいても良好な性能を有している上、安価である。しかしながら、表面硬度および耐熱性、耐薬品性などにおいて不十分である欠点がある。

ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂はポリメタクリル酸メチル樹脂の欠点を改良し、視力矯正用眼鏡用プラスチックレンズとして最も多く使われている。

しかしポリメタクリル酸メチル樹脂およびジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂はいずれも屈折率1.49～1.50であり、この樹脂を矯正用レンズにした場合、ガラスレンズに比べてレンズの厚みが大きくなるという欠点がある。これはレンズ度数が大きくなると特に顕著である。

とくに近年、プラスチックレンズの小型化、薄型化が求望されており、それを可能とする高屈折率を有するプラスチックレンズ用樹脂の必要性が

高まっていた。

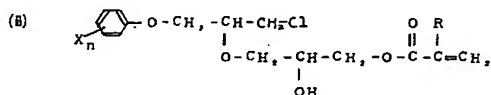
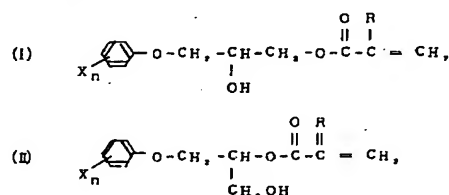
#### 発明の目的と概要

本発明はこのように要求に応えるべく検討を重ねた結果、到達したものである。

したがって本発明の目的は高屈折率、強靱かつ重合収縮率の小さいプラスチックレンズ用樹脂を提供することにある。

すなわち本発明は、次のA成分、およびB成分、C成分からなる組成物を反応して得られる重合体からなることを特徴とする高屈折率プラスチックレンズ用樹脂に関するものである。

#### A. 一般式



(式中、Xは臭素またはヨウ素を表わし、Rはメチル基または水素を表わす。n=1～5の整数)

から選ばれた1種または2種以上の水酸基含有ビニル単量体 20～95重量%

B. 2官能以上のイソシアネート化合物

5～50重量%

C. ビニル単量体

0～70重量%

発明の好ましい態様

本発明におけるA成分は、ハロゲン元素と水酸基を同時に持つビニル単量体で高屈折率を得るための必須成分である。

具体例としては次のものが挙げられる。

3-(2,4-ジブロモフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-(2,4-ジブロモフェノキシ)-1-メトキシエチルアクリレート、3-(2,4,6-トリブロモフェノキシ)-

2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-(2,4,6-トリブロモフェノキシ)-1-メトキシエチルアクリレート、3-(2-(2,4,6-トリブロモフェノキシ)-1-クロロメチルエトキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-(2,4-ジブロモフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-(2,4,6-トリブロモフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-(2,4-ジヨードフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-(2,4,6-トリヨードフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-(2-(2,4,6-トリヨードフェノキシ)-1-クロロメチルエトキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート。

上記化合物の中で特に好ましいものは、3-(2,4,6-トリブロモフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-(2,4-ジブロモフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-(2,4-ジヨードフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレートである。

## 特開昭59-133211(3)

B成分は2官能以上のイソシアネート化合物でA成分中の水酸基と反応してウレタン結合を生成させ、このウレタン結合を導入することによつて眼鏡レンズに要求される諸性能、例えば耐衝撃性や曲げ弾性などの機械的性質、切削性や研磨性などを向上させる。

2官能以上のイソシアネート化合物としては芳香族系、脂肪族系いずれも使用でき、例えば次のようなものがある。

ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、4,4'-ジフェニルメタジイソシアネート等のジイソシアネート化合物または3官能以上の多官能イソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット化合物、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメ

チロールプロパンとの反応アダクト体、2-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアネートエチルヘキサノエート、1,4,11-ウンデカントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネートとトリメチルプロパンとの反応アダクト体、キシリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの反応アダクト体、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンとトリメチロールプロパンとの反応アダクト体。

上記イソシアネート化合物の中で特に好ましいものは、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンなどである。

C成分はビニル単量体で、A成分と共重合して眼鏡レンズに要求される諸性能を向上させるとともに、混合物の粘度を低下させ注型を容易にするものである。

このようなビニル単量体としては次のような化合物を挙げることができる。

スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロメチル

スチレン、グリシジルスチレン、ヨードスチレン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルクロレンデート、ジメタリルクロレンデート、ジアクリル酸エチルクロレンデート、ジアクリル酸プロピルクロレンデート、ジメタクリル酸プロピルクロレンデート、ジメタリルフタレート、トリアリルトリメリテート、ベンジルアクリレート、N-ビニルカルバゾール、2,3-ジブromopropylアクリレート、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル、アリルアルコール、メタリルアルコール。

上記のビニル単量体の中でスチレン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ベンジルアクリレートおよびこれらの混合物等が特に好ましい。

A成分およびB成分の使用量は、A成分が20～95重量%、好ましくは50～80重量%、B

成分が5～50重量%、好ましくは10～30重量%の範囲であり、A成分中のOH基とB成分中のNCO基のモル比率が0.5～1.5が好適である。

C成分は0～70重量%の使用が可能であるが、ビニルモノマーは適量使用した方が好ましく、また70重量%以上になると物性、機械的性質が不良になるため、好ましくは40重量%以下である。

本発明のプラスチックレンズ用樹脂を用いたプラスチックレンズの製造方法を一般的に説明すると、次のとおりである。

製造方法としては注型重合法と射出成型法に大別される。

注型重合法の特徴は、原料モノマーから直接に重合硬化させると同時に、レンズ状に成型されるところにある。したがって、レンズに成型ひずみが少なく光学的にも均一性にすぐれる特徴があり、市販プラスチック製の便つきレンズのほとんどが現在この方法である。

一方、射出成型法は、予め重合した樹脂をレンズ状に射出成型する方法で、サングラスやファッ

## 特開昭59-133211(4)

シヨングラスを対象にメタクリル樹脂やポリカーボネート樹脂がこの方法で製造されている。射出成型は、レンズ成型品に光学的成型ひずみが少ないようにすることが必要であり、金型設計と成型条件の設定が重要な問題となる。

たとえば注型重合成型法の場合を例にとつて具体的に説明すると、本発明のA～C成分を混合し、触媒を加えてイソシアネート基と水酸基の反応を完結させた後、重合開始剤を加えて金型に注型し、加熱して重合させる方法である。

加熱温度は最初比較的低温（たとえば30～50℃）で反応を行ない、反応の進行とともに温度を110℃程度まで上昇させて、ゆつくり重合させることがレンズのひずみを少なくさせる点で好ましい。

反応触媒としては公知の各種のものを使用できる。たとえば、ジブチルチンジラウレート、スタナスオクトエート、ジメチルチンジクロライド、塩化第二錫である。

重合開始剤としては所望の反応温度に応じて選

択すべきであり、公知の各種のものを使用できる。たとえば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、1,1'-アゾビスシクロヘキサナール、1,1'-アゾビスシクロヘキサナイトレート、ジブチルチンパーオキサイドなどが良好である。

本発明の樹脂を樹脂成分とするプラスチックレンズは市販のプラスチックレンズに比べて、次のような特徴を有している。

1. 高屈折率である。特に屈折率1.60以上、Abbe数30以上のものが得られる。
2. 強靱で無色透明なプラスチックレンズが得られる。
3. 均一性にすぐれたレンズが得られる。
4. 成型重合時の収縮率が小さい。
5. イソシアネート化合物ならびにヒドロキソ化合物それぞれについて、適宜に選択することが可能であり、これによつて光学的特性を自由に調整することができる。

本発明の樹脂を樹脂成分とするプラスチックレンズは反射防止、高硬度付与、耐摩耗性、耐薬品

性向上、防曇性付与などの表面改質を行なうため、公知の物理的あるいは化学的方法を施すことが可能である。

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。なお、例中の屈折率は、波長が5892.9ÅのD線における値である。

## 実施例1

キシリレンジイソシアネート10重量部、3-(2,4-ジブromoフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート50重量部、ジビニルベンゼン40重量部に、反応触媒としてジブチルチンジラウレートを上記混合物全量に対して100ppm加えて、50℃、2時間加熱する。その後、室温まで冷却し、ラジカル重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネートを0.3重量部加えた。この調整液は低粘度で容易にレンズ型に流し込むことができた。この溶液を30℃で20時間、40℃で3時間、50℃で3時間、60℃で3時間、80℃で3時間、100℃で2時間加熱して硬化反応を行なつた。得られた樹脂は、

強靱で無色透明であり、均一性にすぐれ、20℃における屈折率 $n_D$ は1.61と高く、Abbe数は31であつた。

また重合による樹脂の収縮率は約7%であつた。  
実施例2

キシリレンジイソシアネート	10重量部
3-(2,4-ジブromoフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート	50重量部
ジビニルベンゼン	30重量部
N-ビニルカルバゾール	10重量部
ジブチルチンジラウレート	0.01重量部
上記混合物を50℃に加熱して、2時間反応した後、室温まで冷却し下記の重合開始剤を加えた。	
ジイソプロピルパーオキシジカーボネート	0.3重量部
ジブチルチンパーオキサイド	0.05重量部

このように調整された低粘度溶液をレンズ型に流し込み、室温で1夜（約16時間）放置後、40℃で3時間、50℃で3時間、60℃で3時間、

## 特開昭59-133211(5)

80℃で2時間、100℃で2時間、120℃で2時間、130℃で10時間加熱して硬化反応させた。樹脂の重合収縮率は約7%であつた。

得られた成型樹脂は屈折率が1.63と極めて高く、Abbe数は30であつた。また強靱で無色透明であり均一性にすぐれていた。

## 実施例3

キシリレンジイソシアネート	10重量部
3-(2,4,6-トリブロモフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート	50重量部
スチレン	20重量部
ジビニルベンゼン	20重量部
ジブチルチンジラウレート	0.01重量部

上記混合物を50℃に加熱して2時間反応した後、室温まで冷却して下記の重合開始剤を加えた。

アゾビスイソブチロニトリル	0.3重量部
---------------	--------

このように調整された低粘度溶液をレンズ型に流し込み、50℃で10時間、60℃で10時間、70℃で5時間、80℃で3時間、100℃で2時間加熱し硬化反応を行なつた。

し硬化反応を行なつた。この樹脂の重合収縮率は約7%であつた。

得られた成型樹脂は無色透明で均一性にすぐれ、硬くて強靱であつた。20℃における屈折率 $n_D$ は1.60で、Abbe数は35であつた。

## 比較例1

ジアリルフタレート	30重量部
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	20重量部
ビスフェノールA	19重量部

上記混合物を50℃に加熱して均一な溶液とした後、

キシリレンジイソシアネート	31重量部
---------------	-------

を添加して50℃で3時間加熱した。その後室温まで冷却し下記の重合開始剤を加えた。

ジ-tert-ブチルパーオキサイド	0.5重量部
-------------------	--------

このように調整された溶液をレンズ型に流し込み、70℃で2時間、100℃で3時間、130℃で10時間加熱して硬化反応させた。重合収縮率は約10%であつた。

得られた成型樹脂は無色透明で硬く、きわめて

得られた成型樹脂は無色透明で均一性にすぐれ、硬くて強靱であつた。20℃における屈折率は1.61と高く、Abbe数は32であつた。また樹脂の重合収縮率は約7%であつた。

## 実施例4

キシリレンジイソシアネート	10重量部
3-(2,4-ジブロモフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート	40重量部
ジビニルベンゼン	25重量部
ジビニルスルホン	25重量部
ジブチルチンジラウレート	0.01重量部

を加えて50℃で2時間加熱し、反応させた後、室温まで冷却して下記の重合開始剤を加えた。

ジイソプロピルパーオキシジカーボネート	0.3重量部
ジ-tert-ブチルパーオキサイド	0.05重量部

このように調整された低粘度溶液をレンズ型に流し込み、30℃で20時間、40℃で3時間、50℃で3時間、60℃で3時間、80℃で3時間、100℃で2時間、130℃で10時間加熱

強靱であつた。ただ、20℃における屈折率 $n_D$ は1.58で、それ程高くなく、Abbe数は36であつた。

## 比較例2

ジエチレングリコールビスアリルカーボネート100重量部に重合開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネート3重量部を加えて調整された溶液をレンズ型に流し込み、30℃で20時間、40℃で10時間、50℃で10時間、60℃で10時間加熱した。その後、ガasketを取りはずし、さらに80℃で3時間、100℃で5時間加熱して硬化反応を行なつた。この樹脂の重合収縮率は約13%であつた。

得られた成型樹脂は無色透明で硬く、強靱であつた。

特開昭59-133211(6)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
外 観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
屈 折 率 $n_D^{20}$	1.61	1.63	1.61	1.60	1.58	1.50
A b b e 数 $\nu_D^{20}$	31	30	32	35	36	58
比 重	1.33	1.38	1.35	1.31	1.33	1.32
熱軟化温度 (ビキヤント法・℃)	150<	150<	150<	150<	130<	150<
重合収縮率(%)	約 7	約 7	約 7	約 7	約10	約13
樹脂の均一性	◎	◎	◎	◎	○	◎